

10

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 03-244630

(43)Date of publication of application : 31.10.1991

(51)Int.Cl.

C08G 61/00
H05B 33/14

(21)Application number : 02-043930

(71)Applicant : SUMITOMO CHEM CO LTD

(22)Date of filing : 23.02.1990

(72)Inventor : NAKANO TSUYOSHI

DOI HIDEJI

NOGUCHI MASANOBU

ONISHI TOSHIHIRO

(54) ORGANIC ELECTROLUMINESCENT ELEMENT

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain an organic electroluminescent element which can be easily formed into a thin film and has a large area and a high luminous efficiency by using a conjugated polymer having specified repeating units as a luminescent layer.

CONSTITUTION: An organic electroluminescent element having a luminescent layer between a pair of electrodes at least one of which is transparent or translucent, wherein a conjugated polymer having repeating units of the formula (wherein Ar is a 6C or higher aromatic hydrocarbon group or a ring-substituted group derived by introducing 1-2 substituents of 1-22C hydrocarbon groups or 1-22C alkoxy groups into the aromatic hydrocarbon group) is used as the luminescent layer. When this polymer is used as a luminescent material, an organic electroluminescent element which can be easily formed into an even thin film by spin coating or casting and has a large area and a high luminous efficiency can be obtained. It can be desirably used as a surface illuminant as a backlight or a device such as a flat panel display.

- A - r - C = C = C -

BEST AVAILABLE COPY

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of
rejection]

[Kind of final disposal of application other than
the examiner's decision of rejection or
application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

⑩ 日本国特許庁 (JP) ⑪ 特許出願公開
 ⑫ 公開特許公報 (A) 平3-244630

⑬ Int. Cl.⁵
 C 08 G 61/00
 H 05 B 33/14

識別記号 NLF 延内整理番号 8215-4J
 8815-3K

⑭ 公開 平成3年(1991)10月31日

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全5頁)

⑮ 発明の名称 有機エレクトロルミネッセンス素子

⑯ 特 願 平2-43930

⑰ 出 願 平2(1990)2月23日

⑱ 発 明 者 中 野 強 滋城県つくば市北原6番 住友化学工業株式会社内
 ⑲ 発 明 者 土 居 秀 二 滋城県つくば市北原6番 住友化学工業株式会社内
 ⑳ 発 明 者 野 口 公 信 滋城県つくば市北原6番 住友化学工業株式会社内
 ㉑ 発 明 者 大 西 敏 博 滋城県つくば市北原6番 住友化学工業株式会社内
 ㉒ 出 願 人 住友化学工業株式会社 大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号
 ㉓ 代 理 人 弁理士 諸石 光熙 外1名

明細書

1. 発明の名称

有機エレクトロルミネッセンス素子

2. 特許請求の範囲

(1)少なくとも一方が透明または半透明である一対の電極間に発光層を有する有機エレクトロルミネッセンス素子において、該発光層として、一般式



(Arは炭素数6以上の芳香族炭化水素基、あるいは該芳香族炭化水素基に炭素数1~22の炭水素基、または炭素数1~22のアルコール基を1ないし2個置換した基を有する基を表す。)で示される繰り返し単位を有する共役系高分子を用いることを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子。

3. 発明の詳細な説明

【産業上の利用分野】

本発明は、有機エレクトロルミネッセンス素子に関するものであり、詳しくは、作製方法が簡便

で安価な各種表示装置の発光体として用いられる有機エレクトロルミネッセンス素子に関するものである。

【従来の技術】

有機蛍光材料を用いたエレクトロルミネッセンス素子(以下Eし素子という)は、無機Eし素子にくらべ、駆動電圧が低くて輝度が高く、どのような色の発光も容易に作ることができるという特徴があり、多くの試みが報告されていた。

【発明が解決しようとする課題】

これまで報告してきた有機物Eし素子は発光を真空中で蒸着することにより作製していたが、しかししながら、真空蒸着法では大量生産に向かず、また大面积の素子を作製するには限度があった。また、Eし素子をLCDなどの非発光性のパックライト照明として用いる場合、大面积化の要求は大きく、大量生産も必要である。ところが、これまでよく用いられているトリス(8-ヒドロキシノリン)アルミニウムやアントラゼン等の有機物低分子发光物質を発光層に用いた場合、単独

の物質では塗布による薄膜化は容易ではない。したがって、EL素子のために薄膜を作製しようすると、真空蒸着法等、限られた膜製法しか取り得なかった。また、ポリビニカルバゾールを代表とした高分子半導体にベリレンやトリフェニルブタジエンなどの蛍光物質を分散させたものをスピンドルコートィングしてEL素子の発光層にする試みがある (Polymer., 24, 748 (1983)) が、膜の強度や均一な発光面を得るのに問題がある。

[課題を解決するための手段]

従来、導電性高分子として検討されている共役系高分子の中で蛍光を示すものがあることに着目して試験検討した結果、共役鎖の短いものを発光材料として用いると、スピンドルコートィング法やキャスト法等によって簡単に薄膜化が可能で、しかも大面積で発光効率の高いEL素子が得られるこを見出しつつ、本発明に到達した。

すなはち、本発明は、一般式 (I)



(Arは炭素数6以上の芳香族炭化水素基、あ

るいは該芳香族炭化水素基に炭素数1~22の炭化水素基、または炭素数5~22のアルゴキシ基を1ないし2個置換した核置換体基を表す。) で示される繰り返し単位を有する共役系高分子を発光層として用いることを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子 (以下有機EL素子と呼称する。) を提供することにある。

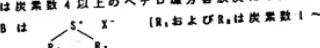
以下に本発明について詳細に説明する。

本発明の有機EL素子の発光層として用いる一般式 (I) に示す共役系高分子の合成法は特に限定されないが、例えば以下に述べるようないくつかの方法を用いることができる。

特開昭59-199746号および特開平1-254734号公報に記載されているスルホニウム塩分解法では一般式 (II)



(Arは炭素数6以上の芳香族炭化水素基、または炭素数4以上のヘテロ環芳香族炭化水素基、



とができる。

Wittig反応法では、上記一般式 (II) で示されるジハロゲン化合物にトリフェニルホスフィンなどを作用させ、ホスホニウム塩としてこれをジアルデヒド化合物 (CHO-Ar-CHO, Arは上記のものと同様) を反応させて一般式 (I) の共役系高分子が得られる。

以上の合成方法のうちで、スルホニウム塩分解法、脱ハロゲン化水素法、発光材料により適した、重合度が比較的高く、共役鎖長の比較的短い、共役系高分子が得られるのが好ましい。

上記の共役系高分子中の炭素数6以上の芳香族炭化水素基としては炭素数6以上の芳香族化合物、あるいはその核置換体が好ましい。炭素数6以上の芳香族化合物としてはp-フェニレン、2,6-ナフタレンジイル、5,10-アントラレンジイルが例示され、好ましくはp-フェニレンである。核置換芳香族炭化水素基としては炭素数1~22の炭化水素基または炭素数1~22のアルゴキシ基を1ないし2個置換したものが好適に用いられる。

Bのアルキル基、X⁻は対イオンを表す。) で示されるモノマーを水溶液中、約0℃でアルカリと反応させることにより得られる側鎖にスルホニウム塩を有する共役系高分子の中間体、それをアルコール浴媒と反応させることにより得られるアルコキシ基を側鎖に有する高分子中間体、あるいはスルホニウム塩を有する共役系高分子の中間体に芳香族スルホン酸を反応させることにより得られるスルホン酸塩を側鎖に有する高分子中間体を熱処理することにより一般式 (I) に示される共役系高分子を得ることができる。

次に、特開昭59-199746号公報に記載の脱ハロゲン化水素法では一般式 (III)



(Arは炭素数6以上の芳香族炭化水素基、または炭素数4以上のヘテロ環芳香族炭化水素基、X₁はハロゲンを表す。)

で示されるジハロゲン化合物を浴液中で、(i) パキシカリウムなどのアルカリにより縮合することにより一般式 (I) の共役系高分子を得ること

置換基である炭素数1～22の炭化水素基置換基としてはメチル、エチル、プロピル、ブチル、ペニチル、ヘキシル、ヘプチル、オクチル、ラウリル、オクタデシル基などが例示される。また、炭素数1～22のアルコキシ基としてはメトキシ、エトキシ、プロピルオキシ、ベンチルオキシ、ヘキシルオキシ、ヘプチルオキシ、オクチルオキシ、ラウリルオキシ、オクタデシルオキシ基等が例示される。置換基芳香族基としては、より具体的にはモノメチル-p-フェニレン、モノメトキシ-p-フェニレン、2,5-ジメチル-p-フェニレン、2,5-ジメトキシ-p-フェニレン、モノエチル-p-フェニレン、2,5-ジエトキシ-p-フェニレン、2,5-ジエチル-p-フェニレン、モノブチル-p-フェニレン、モノブトキシ-p-フェニレン、モノブチル-p-フェニレン、2,5-ジブトキシ-p-フェニレン、2,5-ジヘプトキシ-p-フェニレン、2,5-ジオクチル-p-フェニレン、2,5-ジオクトキシ-p-フェニレン、2,5-ジ

ラウリル-p-フェニレン、2,5-ジラウリルオキシ-p-フェニレン、2,5-ジジステアリルオキシ-p-フェニレン等が例示される。

p-フェニレン、p-フェニレン基置換基が発光輝度の高い有機ELを与えるので好ましい。

使用する一般式(1)の共役系高分子をスピニコート法あるいはキャスト法で均一な薄膜を得るにはその分子量は十分高いことが必要である。重合度は5以上であり、より好ましくは10～50000である。具体的にはケルバーミエションクロマトグラフィーによる分子量測定において分子量2800の標準ポリスチレンに相当する溶媒溶出位置以前に溶出する高分子量を有するものがより効果的である。

スルホニウム塩分解法で得られる高分子中間体を用いる場合には、共役系高分子に転換するため側鎖の脱離処理を行なう。脱離処理として光エネルギー、熱を与える方法が一般的であるが、加熱処理が好ましい。側鎖の熱脱離処理によって共役

鎖長を形成させる際、熱処理温度によって共役鎖長を規定できる。すなわち、ある一定の温度以下であれば熱処理温度が高いほど共役鎖長が長くなる。したがって熱処理温度としては共役鎖長を調節するため、一般的に、発光材料として用いる場合は比較的共役鎖長が短い方が好ましいので低温加熱処理を行なうのが好ましい。具体的な熱処理温度例としてボリ-p-フェニレンビニレンスルホニウム塩中間体を挙げると、発光材料として用いる場合は室温～200°Cで熱処理を行なうのが好ましい。熱処理時間については、側鎖の脱離反応が起こる時間であれば特に制限はなく、一般的には10分～20時間、好ましくは30分～8時間程度である。熱処理する際の雰囲気については、高分子フィルムの変質が起こらない雰囲気、特に酸素、空気にによる酸化反応が起こらない雰囲気であれば特に規定されず、一般的にはN₂、Ar、He等の不活性ガス雰囲気であり、また真空中あるいは不活性雰囲気中であってもよい。

高分子中間体スルホニウム塩の対イオンX⁻につ

いては、Cl⁻、Br⁻等のハロゲンイオン、さらにそのハロゲンイオンを置換することによって、BF₄⁻、p-トルエンスルホン酸イオン等の化合物イオンとすることもできる。対イオンの種類によって高分子中間体スルホニウム塩の性質は異なり、ハロゲンイオンを例にとればCl⁻よりもBr⁻が対イオンである方が熱脱離反応が起きやすい。対イオンがBF₄⁻の場合にはN,N-ジメチルホルムアミド等の有機溶媒可溶となり、p-トルエンスルホン酸イオンの場合には高分子スルホニウム塩中間体側鎖をアルコキシ基化することができる。

本発明のEし電子の構造を第1図に示す。Eし電子の製造過程で用いる透明な薄膜電極としては導電性の金属酸化物膜、半透明の金属薄膜等が用いられる。この電極の材料として具体的には、インジウム・スズ・オキサイド(ITO)、酸化スズ(NESA)、Au、Pt、Ag、Cu等が用いられ、膜厚としては50Å～1μm程度、好ましくは、100Å～500Å程度であり、作製方法としては、真空中蒸着法、スパッタリング法、メッキ法などが用い

られる。

上記の共役系高分子の発光層は、一般式(1)で示される高分子中間体の溶液を電極上にスピンドルティング法、キャスト法で薄膜を形成することができる。また、共役系高分子自身が溶媒に可溶な場合は、共役系高分子の溶液を同様にして薄膜を形成することができる。

発光層の膜厚は特に限定されないが、たとえば50Å～10μm、電流密度を上げて発光効率を上げるために好ましくは100Å～1μmである。

本発明の有機EL素子は例えば第1図で示すように、透明基板1上に前記の透明電極2、共役系高分子の発光層3、電極4を順次形成することにより得られるが、より発光効率を上げる目的で電荷輸送層を該発光層の片側または両側に設ける、すなわち、透明電極上に(発光層/電荷輸送層)、(電荷輸送層/発光層)または(電荷輸送層/発光層/電荷輸送層)を設ける構造をとることもできる。

電荷輸送層としては、例えば特開昭59-194393

【実施例】

以下、実施例により本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらによって何ら制限されるものではない。

実施例 1

特開平1-79217号公報に記載の方法に従い、2,5-ジヘプチルオキシ-2-キシリレンジプロミドをリーブトキシカリウムで縮合して、ポリ-2,5-ジヘプチルオキシ-p-フェニレンビニルシ(PO-PPOV)を得た。このクロロボルム溶液、ITO薄膜をスパッタリングによって200人の厚みで付けたガラス基板上に回転数2000rpaのスピンドルティング法により1000Åの厚みで塗布し、発光層とした。さらに、その上にAl電極を両面によって1000人の厚みで作製した。ITO電極、Al電極には銀ペーストで端子をとり、エポキシ樹脂で固定した。

作製した有機EL素子に、電圧40Vを印加したところ、2.5Å人/cm²の電流密度で、輝度0.06cd/m²の黄緑色の発光が確認された。発光スペクト

号公報等に記載の公知の化合物を用いることができる。具体的には下記アリルアミン誘導体、ベリレン誘導体等が好ましく挙げられる。さらにポリ-2,5-チエニレンビニレン等の共役系高分子等も用いることができる。

本発明のEL素子の電子注入陰極の材料としては、Al、In、Mg、Mg-Al合金、In-Al合金、グラファイト薄膜等のイオン化エネルギーの小さい金属が好ましく用いられる。膜厚は50Å～1μmの素子をできる限り薄くするため好ましくは、500Å～1000Åで、作製方法としては真空蒸着法、スパッタリング法等が用いられる。

【発光の効果】

本発明のEL素子における発光層は熱的に安定であり、共役系高分子中間体あるいは共役系高分子は有機溶媒に可溶であり試形性に富み、素子作製が容易に行える。

本発明によるEL素子によれば、パックライトとしての面状光源、フラットパネルディスプレイ等の装置として好適に使用される。

ルのピーク波長は580nmでHO-PPOVスピンドル薄膜の蛍光のスペクトルと一致していた。また、発光強度は電流密度に比例して増加した。

実施例 2

特開平1-8221号公報に記載の方法に従い、2,5-チエニレンジスルホニウムプロミドをアルカリで重合し、メタノールと反応させてポリ-2,5-チエニレンビニレン(PTV)の中間体であるポリ-2,5-チエニレンメトキシエチレンを得た。ITO薄膜をスパッタリングによって200人の厚みで付けたガラス基板に、得られたPTV中間体のN,N-ジメチルボルムアミド(以下DMP)溶液を回転数2000rpaのスピンドルティング法により700人の厚みで塗布した。その後、N₂中で200℃、2時間熱処理した。熱処理することによりPTV中間体の膜厚は400人へ減少していた。ここで、赤外吸収スペクトルを測定したところ1100cm⁻¹の中間体特有の吸収ピークがなくなっていたことからPTV構造を確認し、電荷輸送層とした。次いで、特開昭59-199746の記載に従い、D-

キシリレンビス（ジエチルスルホニウムプロマイド）を水溶液中、水酸化ナトリウム水溶液を滴下して重合し、ポリーコーフェニレンビニレン（以下PPV）の中間体であるポリーコーフェニレンビス（ジエチルスルホニウムプロマイド）エチレン（以下PPV中間体）水溶液を得た。

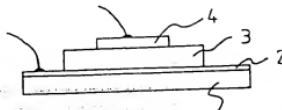
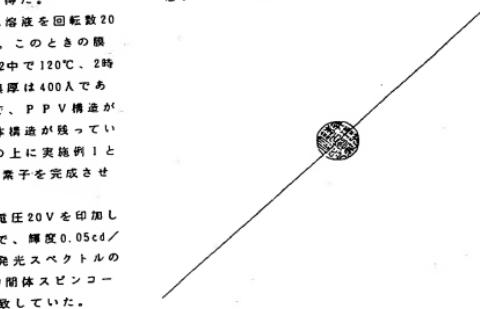
その上に、上記PPV中間体水溶液を回転数2000rpmでスピンドルコートィングした。このときの膜厚は500Åであった。その後、N2中で120°C、2時間熱処理を行った。熱処理後の膜厚は400Åであり、赤外吸収スペクトルによつて、PPV構造が完全には形成されず、一部中間体構造が残っていることを確認した。さらに、その上に実施例1と同様にしてAl電極を蒸着して、素子を完成させた。

作製した2層構造型素子に、電圧20Vを印加したところ $25\text{nA}/\text{cm}^2$ の電流密度で、輝度0.05cd/ m^2 の黄色の発光が観察された。発光スペクトルのピーク波長は550nmで、PPV中間体スピンドルコート薄膜の蛍光のスペクトルと一致していた。

4. 図面の簡単な説明

第1図は本発明における有機エレクトロルミネッセンス素子の一実施例の概念的な断面構造を表す図である。

1……透明基板、2……透明電極、3……発光層、4……電極



第1図

(4)

8

電荷量過量とした。次いで、特開昭59-193746 の記載に依り、p-キシリレンビス(ジエチルスルホニウムプロマイド)を水溶液中、水酸化ナトリウム水溶液を低下して置き、ボリ-p-フェニレンビニレン(以下PPV)の中間体であるボリ-p-フェニレンビス(ジエチルスルホニウムプロマイド)エチレン(以下TPPV中間体)を調製を得た。

その上に、上記PPV中間体水溶液を回転数1000rpmでスピンドルティングした。このときの電界は600 Aであった。その後、N₂中で10°C、2時間熟処理を行った。熟処理後の電界は400 Aであり、界外吸収をストップによって、PPV構造が完全には形成されず、一層中間体供給が残っていたことを確認した。さらに、その上に高純度と同様にしてAl電極を重複して、素子を完成させた。

作製した2層供給構造子に、電圧10Vを印加したところ1s A/cm²の電流密度で、輝度6 Ncd/m²の黄色の光が観察された。発光スペクトルのピーク波長は550nmで、PPV構造の螢光のスペクトルと一致していた。

4. 電極の開発と評価

図1は本発明における者種のレクトロミネッセンス素子の一次電極の概念的な2層構造を示す図である。

1…透明基板、2…透明電極、3…発光層、4…電極

図1は本発明における者種のレクトロミネッセンス素子の一次電極の概念的な2層構造を示す図である。

図1は本発明における者種のレクトロミネッセンス素子の一次電極の概念的な2層構造を示す図である。

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADED TEXT OR DRAWING**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAY SCALE DOCUMENTS**
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.